

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



SUOMI—FINLAND

(FI)

JATS 27.3.1994

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

# PATENTTIHAKEMUS—PATENTANSÖKAN

[A] TIIVISTELMÄ—SAMMANDRAG

- (11)(21) Patenttihakemus—Patentansökan 884196  
(51) Kv. lk. 4 / Int. Cl. 4 ~~D 21 H 1/28, C 09 D 5/02~~  
~~IPC~~ ~~/// C 09 D 3/10, 3/80, D 21 H 1/24~~  
(22) Hakemispäivä—Ansökningsdag <sup>D 21 H 19/58</sup> 13.09.88  
(23) Alkupäivä—Löpdag  
(41) Tullut julkiseksi—Blivit offentlig 16.03.89  
(86) Kv. hakeus—Int. ansökan  
(30) Etuoikeus—Prioritet 15.09.87 DE P 3730887.4

(71) Hakija/Sökande: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksa-BRD

(72) Keksijät/Uppfinnare: 1. Auhorn, Werner 2. Degen, Hans-Juergen 3. Hoehr, Lothar 4. Riebeling, Ulrich

(74) Asiamies/Ombud: Kolster

(54) Keksinnön nimitys/Uppfinningens benämning: Menetelmä paperin painettavuuden parantamiseksi. Förfarande för förbättring av tryckbarheten hos papper.

## (57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää paperin painettavuuden parantamiseksi levittämällä tois- tai molemminpuolisesti paperin pinnalle vesipitoisia 0,5 - 4 g/m<sup>2</sup> pinnoitusaineita, jotka käsittävät a) 100 paino-osaa hienojakoista pigmenttiä; b) 5-70 paino-osaa, laskettuna kuiva-aineena paperinliimausaineen kationista, vesipitoista polymeeridispersiota ja c) 0,01 - 10 paino-osaa pinta-liimauksen muodostumista häiritsevää pinta-aktiivista ainetta ja/tai polymeeristä dispergoimisainetta ja kuivaamalla pinnoitettu paperi.

## (57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för förbättring av tryckbarheten hos papper genom att man på ytan av papperets ena eller bägge sidor påför ett vattenhaltigt bstrykningsmedel, vilket består av a) 100 viktdelar av ett finkornigt pigment, b) 5-70 viktdelar, beräknat på det fasta materialet, av en kationisk, vattenhaltig polymerdispersion av ett papperlimningsmedel, och c) 0,01-10 viktdelar av en uppkomsten av ytlimning störande, ytaktiv substans och/eller ett polymerdispergermedel, i en mängd av 0,5-4 g/m<sup>2</sup>, och torkar det bestrukna papperet.

## Menetelmä paperin painettavuuden parantamiseksi

- Raakapaperien ominaisuuksien parantamiseksi suoritetaan joko pintaliimaus tai paperien pinnat varustetaan pigmentti-kerroksella. Niinpä esimerkiksi julkaisusta EP-PS 51 144 on tunnettua käyttää hienojakoisia, typpipitoisia monomeerejä polymeroituina sisältäviä polymeeridispersioita paperin massa-liimaus- ja pintaliimausaineina samoin kuin paperin ja rakennusaineiden pinnoittamiseen tai kyllästämiseen. Nämä pinnoitusaineet eivät kuitenkaan sisällä lainkaan pigmenttejä. Polymeeridispersioita valmistetaan 2-vaiheisen polymeroinnin avulla, jolloin ensimmäisessä polymerointivaiheessa monomeeriseoksesta, joka sisältää typpipitoista monomeeriä, esim. dimetyyliaminoetyyliakrylaattia, ainakin yhtä ei-ionisoituvaa, hydrofobista, etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria, jolloin nämä monomeerit, niitä yksinään polymeroitaessa, muodostavat hydrofobisia polymeraatteja, ja etyleenisesti tyydyttämätöntä karboksyylihappoa tai maleiinihappoanhydridiä, valmistetaan veden kanssa sekoittuvassa liuottimessa liuoskopolymeraation tapaan pienimolekyylinen esipolymeraatti, jonka jälkeen esipolymeraatin liuos laimennetaan vedellä ja polymeroidaan tässä polymeeriliuoksessa polymeroinnin toisessa vaiheessa, laskettuna yhtä paino-osaa kohti liuoskopolymeraattia, 1-32 paino-osaa ainakin yhtä ei-ionisoituvaa, hydrofobista, etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä, emulsiopolymeraation tapaan samalla kun läsnä on tavanomaisesti käytetyt määrät vesiliukoisia polymeraation initiaattoreita. Kuten esimerkeistä käy ilmi, nämä polymeeridispersiot ovat hyviä pintaliimausaineita.
- Julkaisusta DE-OS 28 35 125 on tunnettua paperinpinnoitusmassaa, joka sisältää 100 paino-osaa kohti pigmenttiä 1-30 paino-osaa amfoteeristä kopolymeraattilateksia laskettuna kuiva-ainepitoisuutena. Kopolymeraatti sisältää 20-50 paino-% alifaattista konjugoitua diolefiinia, 0,5 - 5 paino-% etyleenisesti tyydyttämätöntä hapanta monomeeriä, esim. akryylihappoa, metakryylihappoa tai itakonihappoa, 0,5 - 5

paino-% etyleenisesti tyydyttämätöntä amiinimonomeeriä, esim. dietyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 10-74 paino-% mono-olefiinisesti tyydyttämätöntä monomeeriä, esi. styreeniä. Lateksin ei tarvitse sisältää enempää kuin 1 paino-% emulgaattoria laskettuna kopolymeraatista ja sen geeliytymispisteen tulee olla pH-välillä 3,5 - 8,5 ja sen tulee hyytyä pinnoitusmassalla sivellyn paperin kuivauksen aikana. Esimerkin 1 ilmoitusten mukaan on paperin yhdelle sivulle levitetyn pinnoitusmassan määrä noin  $16 \text{ g/m}^2$ . Pigmenttisivelyn avulla paranee paperin painettavuus. Tätä menetelmää on alusta alkaen haitannut se epäkohta, että pinnoitusmassan korkean levitysmäärän vuoksi ei ole valmistettavissa papereita, joiden neliömetripainot ovat erityisen alhaisia. Epäkohdat pintaliimauksen yhteydessä ovat rajoitetussa tuotantokapasiteetissa sen johdosta, että pintaliimausaine levitetään liimauspuristimen avulla.

Esillä olevan keksinnön lähtökohtana on tarjota käytettäväksi menetelmä paperin painettavuuden parantamiseksi, jossa menetelmässä voidaan työskennellä suurella konenopeudella, joten paperin päällystämisen kytkeminen paperin valmistukseen on mahdollista.

Tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan menetelmällä paperin painettavuuden parantamiseksi levittämällä tois- tai molemminpuolisesti paperin pinnalle vesipitoisia, pigmenttejä ja sideaineita sisältäviä pinnoitusaineita ja kuivaamalla pinnoitettu paperi, siten että pinnoitusaineksi levitetään seosta, joka käsittää

- a) 100 paino-osaa hienojakoista pigmenttiä,
- b) 5-70 paino-osaa, laskettuna polymeerinä, sellaisen paperinliimausaineen kationista, vesipitoista polymeeridispersiota, jonka polymeerin lasiutumislämpötila on välillä  $5-80^\circ\text{C}$ , ja
- c) 0,01 - 10 paino-osaa pintaliimauksen muodostumista häiritsevää pinta-aktiivista ainetta ja/tai polymeeristä dispergoimisainetta määrän ollessa  $0,5 - 4 \text{ g/m}^2$ . Enintään 90 paino-%, edullisesti 5-30 paino-% komponentin b) polymeraattista voidaan korvata vesiliukoisella polysakkaridilla.

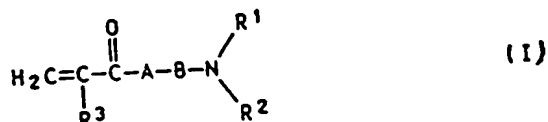
Vaikkakin komponentti b) on tyypillinen kationinen pintaliimausaine paperille, heikkenee käytännössä aplikoidussa valmisteessa olevan liima-aineen liimausvaikutus ja saavutetaan yllättäen näin käsitellyn paperin painettavuuden selvä paraminen. Tällöin on erityisesti tuotava esiin sellaisia ominaisuuksia kuten opasiteetti, läpilyöminen, läpikuultaminen, valkoisuus ja vaaleus, jotka paranevat keksinnön mukaisen menetelmän mukaan.

Esillä olevan keksinnön mukaan voidaan parantaa yleisesti jokaisen ei-sivellyn, ei-pinnoitetun tai muutoin ei millään tavalla jalostetun raakapaperin painettavuutta. Tällöin on kysymys luonnonpapereista, edullisesti puupitoisesta painopaperista, joka useimmissa tapauksissa on voimakkaasti satinoitu ja jonka neliömetripaino on vähintään  $30 \text{ g/m}^2$ , edullisesti yli  $35 \text{ g/m}^2$ . Käytetyn luonnonpaperin värinvastaanottokyvyn tulee olla tasainen ja paperilla tulee olla korkea kiilto. Tällaisia papereita käytetään erityisesti sanomalehtiin, kuvitettuihin aikakauslehtiin ja mainosesitteisiin. Mainittuja paperilaatuja painetaan esimerkiksi offset- tai syväpainomenetelmän mukaan.

Keksinnön mukaan käytettävä pinnoitusaine on edellä mainittujen komponenttien a) - c) seos. Seoksen komponenttina a) käytetään hienojakoisia pigmenttejä. Tällöin ovat kysymyksessä tavanomaisesti paperin pinnoituksessa käytetyt pigmentit, esim. kalsiumkarbonaatti, liitu, kaoliini, savi, titaanidioksidi, bariumsulfaatti, kiiltovalkoinen, talkki, alumiinisilikaatti, kalsiumsulfaatti ja magnesiumkarbonaatti. Pigmenttien osaskoko on välillä  $0,2 - 10 \text{ } \mu\text{m}$ . Pigmenttinä käytetään edullisesti kalsiumkarbonaattia, jonka osaskoko 80 %:n osuudelta on alle  $2 \text{ } \mu\text{m}$ .

Komponenttina b) käytetään paperinliimausaineen kationisia, vesipitoisia polymeeridispersioita, jonka polymeerin lasiutumislämpötila on välillä  $5-80^\circ\text{C}$ . Tällaiset kationiset polymeeridispersiot ovat tunnettuja ja ne aikaansaavat, yksistään paperin pinnalle levitettyinä, paperin liimautumisen. Disper-

sion kationinen luonne aikaansaadaan siten, että dispersion  
 polymeraattiin polymeroidaan vähintään yksi kationinen monomee-  
 ri tai yksinomaan ei-ionisoituvan monomeerin käytön yhteydessä  
 käytetään polymeraatiossa vähintään yhtä kationista emulgaatto-  
 5 ria. On luonnollisestikin myös mahdollista käyttää polymeraa-  
 tion yhteydessä sekä kationisia monomeerejä että myös kationi-  
 sia emulgaattoreita. Seoksessa pinnoitusaineen molempien mui-  
 den aineosien kanssa vaikuttavat nämä dispersiot kuitenkin  
 sideaineena ja edesauttavat yhdessä muiden aineosien kanssa  
 10 paperin painettavuuden parantamista. Sopivat kationiset dis-  
 persiot b) sisältävät polymeroituneina esimerkiksi 1-40 pai-  
 no-% vähintään yhtä kationista monomeeriä. Tämän laatuiset  
 dispersiot ovat tunnettuja esimerkiksi julkaisuista DE-PS  
 1 696 326 ja DE-AS 1 546 236. Näitä kationisia dispersioita  
 15 valmistetaan emulsiopolymeroinnin avulla kationisten ja/tai  
 ei-ionisoituvien emulgaattorien läsnäollessa. Sopivilla katio-  
 nisilla yhdisteillä on esimerkiksi yleinen kaava



jossa

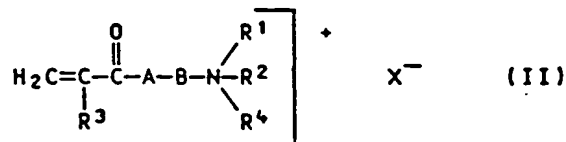
A = O, NH,

B = C<sub>m</sub>H<sub>2n</sub>, n = 1-8,

25 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m = 1-4 ja

R<sup>3</sup> = H, CH<sub>3</sub>.

Kvaternisoituja yhdisteitä voidaan luonnehtia seuraava  
 kaavan avulla



35 X<sup>-</sup> = OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>-OSO<sub>3</sub>-H<sup>-</sup>

R<sup>4</sup> = C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, m = 1-4.

Muilla substituentteilla on kaavan I yhteydessä ilmoitettu merkitys.

Emäksisiä, etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä ovat esimerkiksi aminoalkoholien akryylihapo- ja metakryylihapoesterit, esim. dimetyyliaminoetyyliakrylaatti, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, dietyyliaminoetyyliakrylaatti, dietyyliaminoetyylimetakrylaatti, dimetyyliaminopropyyliakrylaatti, dimetyyliaminopropyyylimetakrylaatti, dibutyyliaminopropyyliakrylaatti, dibutyyliaminopropyyylimetakrylaatti, dimetyyliamino-neopentyliakrylaatti, akryyliamidin tai metakryyliamidin aminoryhmiä sisältävät johdannaiset, kuten akryyliamidodimetyyli-propyyliamiini, metakryyliamidodimetyylipropyyliamiini ja metakryyliamidodietyylipropyyliamiini.

Kaavan II mukaisia kvaternäärisiä yhdisteitä saadaan siten, että kaavan I mukaiset emäksiset monomeerit reagoitetaan tunnettujen kvaternisoimisaineiden, esim. bentsyylikloridin, metyylikloridin, etyylikloridin, butyylibromidin, dimetyylisulfaatin ja dietyylisulfaatin kanssa. Nämä monomeerit menettävät kvaternisoidussa muodossa emäksisen luonteensa. Kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää kopolymeraatiossa myös epäorganisten tai tyydytettyjen orgaanisten happojen kanssa muodostettuina suoloina.

Muita sopivia emäksisiä monomeerejä ovat esimerkiksi N-vinyyli-imidatsoli, 2-metyylinvinyyli-imidatsoli, N-vinyyli-imidatsoliini, 2-metyyli-vinyyli-imidatsoliini ja mainittujen emäksisten monomeerien vastaavat kvaternisointituotteet tai suolat.

Sopivia kationisia paperinliimausaineita tunnetaan esimerkiksi seuraavista kirjallisuusviitteistä.

DE-OS 24 52 585, EP-PS 51 144, DE-AS 16 21 689, DE-OS 34 01 573,  
DE-OS 25 19 581, EP-PS 58 313, EP-A 221 400 ja EP-A-165 150.

Edellä mainituissa julkaisuissa ilmoitettujen kationisten liimausaineiden yhteydessä on kysymys dispersioista, joita valmistetaan 2-vaiheisen polymerointimenetelmän mukaan, kationisista, modifioiduista polyuretaanidispersioista samoin kuin kopolymeraateista, joita on saatavissa monomeerien suoran kopolymeroinnin avulla. 2-vaiheisessa polymeroinnissa valmiste-

taan ensiksi pienimolekyylistä polymeraattia, jota sen jälkeen käytetään emulgaattorina seuraavaan emulsiopolymerointiin. Kationisena emulgaattorina käytetty pienimolekyylinen polymeraatti, joka ensiksi valmistetaan, voi sisältää polymeroituna esimerkiksi 5-100 paino-% emäksisen tyypiatomin sisältävää monomeeriä ja sen liuosviskositeetti  $\eta_{rel}$  on välillä 1,05 - 1,4. Viskositeetti  $\eta_{rel}$  mitataan vedessä pH-arvossa 3,5 ja 25°C:n lämpötilassa polymeerikonsentraation ollessa 1 g/100 ml vettä. Tämä pienimolekyylinen polymeraatti toimii emulgaattorina monomeeriseosten emulsiopolymeraatioissa, joilla seoksilla on esimerkiksi seuraava koostumus:

1) 20-65 paino-% akryylnitriiliä, metakryylnitriiliä, metakryylihappometyyliesteriä ja/tai styreeniä,

2) 35-80 paino-% väintään yhtä kulloinkin kysymyksessä olevan l-arvoisen, tyydytetyn  $C_3$ - -  $C_8$ -alkoholin akryylihappo- tai metakryylihappoesteriä, vinyylasettaattia, vinyylipropionaattia ja/tai butadieeni-1,3 ja

3) 0-10 paino-% muita etyleenisesti tyydyttämättömiä kopolymeroitavia monomeerejä

jolloin kohdissa 1) - 3) ilmoitettujen lukujen summa on aina 100. Polymeeridispersioiden kationinen luonne johtuu täällöin polymeraation ensimmäisessä vaiheessa valmistetun pienimolekyyllisen kationisen polymeraatin pitoisuudesta.

Erityisen edullisesti käytetään komponenttina b) polymeeridispersioita, joita on saatavissa kopolymeroimalla 10-56 paino-osaa monomeeriseosta, joka käsittää

1) 20-65 paino-% akryylnitriiliä, metakryylnitriiliä, metakryylihappometyyliesteriä ja/tai styreeniä,

2) 35-80 paino-% ainakin yhtä kulloinkin kysymyksessä olevan l-arvoisen, tyydytetyn  $C_3$ - -  $C_8$ -alkoholin akryylihappo- tai metakryylihappoesteriä, vinyylasettaattia, vinyylipropionaattia ja/tai butadieeni-1,3 ja

3) 0-10 paino-% muita etyleenisesti tyydyttämättömiä, kopolymeroitavia monomeerejä

jolloin kohdissa 1) - 3) ilmoitettujen lukujen summa on aina 100, emulsiopolymeroinnin tapaan 100 paino-osassa vesi-



liuosta, joka sisältää liuotettuna 1,5 - 25 paino-% kationista tärkkelystä, jonka viskositeetti  $\eta_i = 0,04 - 0,50$  dl/g, välillä 40-100°C olevissa lämpötiloissa peroksidiryhmiä sisältävän initiaattorin läsnäollessa. Ryhmän 1) monomeerejä käytetään edullisesti 25-62 paino-%. Tästä monomeeriryhmästä käytetään edullisesti styreeniä ja akryylinitriiliä.

Ryhmän 2 monomeerit käsittävät akryylihapo- ja metakryylihapoestereitä, jotka on johdettu 1-arvoisista, tyydytteistä  $C_3$ - $C_8$ -alkoholeista ja joita ovat esim. n-propyyliakrylaatti, iso-propyyliakrylaatti, n-butyliakrylaatti, isobutyliakrylaatti, tert.-butyliakrylaatti, neopentyyliakrylaatti, n-heksyyliakrylaatti, sykloheksyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja vastaavat metakryylihapoesterit, esim. n-propyyliakrylaatti, iso-propyyliakrylaatti, iso-butyliakrylaatti ja 2-etyyliheksyyliakrylaatti. Ryhmän 2) monomeerejä käytetään edullisesti 38-75 paino-%.

Ryhmän 3) monomeereiksi, joita käytetään mahdollisesti kopolymeraattien modifioimiseen, soveltuvat esimerkiksi etyleenisesti tyydyttämättömät  $C_3$ - $C_5$ -karboksyylihapot, kuten akryylihapo, metakryylihapo, maleiinihapo, fumaarihapo, itakonihapo ja maleiinihapon puoliesterit. Tähän monomeeriryhmään kuuluvat myös vinyylisulfonihapto ja 2-akryyliamidometyylipropaanisulfonihapto vast. mainittujen karboksyylihappojen ja sulfonihappojen vesiliukoiset suolat. Etyleenisesti tyydyttämättömät karboksyylihapot ja sulfonihapot voivat olla neutraloidut täydellisesti natronlipeällä, kalilipeällä, ammoniakilla ja/tai amiineilla tai neutraloidut myös vain osittain, esim. 5 %:sta 95 %:iin.

Ryhmiiin 1) ja 2) kuuluvista monomeereistä koostuvien kopolymeraattien vielä eräs modifiointimahdollisuus on sellainen, että ryhmän 3) monomeerinä voidaan mukaan polymeroida emäksisiä yhdisteitä, joita jo edellä on mainittu, katso kaavojia I ja II, samoin kuin lisäksi N-vinyyliimidatsolia ja N-vinyyliimidatsoliinia samoin kuin vastaavia kvaternisoituja ja substituoituja yhdisteitä.

Ryhmiin 1) - 3) monomeerien kopolymerointi suoritetaan emulsiokopolymeroinnin tapaan vesipitoisessa väliaineessa hajotettujen kationisten tärkkelysten läsnäollessa, joiden viskositeetti  $\eta_i$  on välillä 0,04 - 0,50 dl/g. Tällaiset tärkkelykset sisältävät kvaternisoituja aminoalkyyli-ryhmiä. Näitä tärkkelyksiä on saatavissa kaupasta. Mikäli näiden tärkkelysten viskositeetti ei ole jo ilmoitetulla aineella, suoritetaan niille happe-  
 5 pettava, terminen, asidolyyttinen tai entsyymaattinen hajottaminen niin pitkälle, että toivottu viskositeetti saavutetaan.

Edullisesti käytetään kationisoitua, entsyymaattisesti hajotettua perunatärkkelystä. Kationisen tärkkelyksen substituutio-  
 10 aste on 0,01 - 0,1 mol typpeä moolia kohti glukoosiyksiköitä.

Tärkkelyksen viskositeetti  $\eta_i$  - jota myös nimitetään "sisäiseksi viskositeetiksi" ("Intrinsic-Viskositeetit") - lasketaan suhteellisesta viskositeetista  $\eta_{rel}$  seuraavan yhtälön  
 15 mukaan

$$\eta_i = (2,303 \times \log \eta_{rel}) / \text{konsentraatio}$$

Konsentraatio ilmoitetaan tällöin grammoina/100 mol.

Lauhdettujen tärkkelysliuosten suhteellinen viskositeetti määritetään 1 paino-%:sille vesiliuoksille kapillaari-viskosimet-  
 20 rin avulla 25°C:ssa ja pH-arvossa 3,5, jolloin suhteellinen viskositeetti lasketaan liuottimelle ja liuokselle saaduista vastaavista korjatuista läpivirtausajoista  $t_0$  ja  $t_1$  seuraavan yhtälön mukaan

$$\eta_{rel} = t_1 / t_0$$

Muuntamien  $\eta_i$ -arvoiksi suoritetaan edellä esitetyn suhteen mukaan niiden tietojen perusteella, jotka on esitetty  
 30 julkaisussa "Methods in Carbohydrate Chemistry", osa IV, Starch, Academic Press, New York ja Lontoo, 1964, sivu 127.

Hienojakoisten kopolymeraatti-dispersioiden valmistamiseksi valmistetaan ensiksi vesiliuos, joka sisältää liuotettuna  
 35 1,5 - 25, edullisesti 1,7 - 21 paino-% hajotettua tärkkelystä, jonka viskositeetti  $\eta_i$  on välillä 0,04 - 0,50 dl/g. Tällöin käytetään edullisesti hajotettuja tärkkelyksiä, joiden viskositeetti on välillä 0,3 - 0,5 dl/g, jos halutaan valmistaa

dispersioita, joilla on alhainen kuiva-ainepitoisuus. Hajotet-  
 tuja tärkkelyksiä, joiden viskositeetti on alhainen, so. vä-  
 lillä 0,04 - noin 0,3 dl/g, käytetään edullisesti valmistet-  
 taessa dispersioita, joilla on korkea kuiva-ainepitoisuus,  
 5 esim. 25-40 paino-%. Suojakolloidina voidaan käyttää myös vis-  
 kositeetiltaan  $\eta_i$  erilaisten tärkkelysten seoksia, joskin  
 seoksen viskositeetin tulee olla mainitulla  $\eta_i$  -välillä  
 0,04 - 0,50 dl/g, so. tässä tapauksessa voidaan käyttää tärk-  
 kelysseoksia, joissa yhden tärkkelyslajin viskositeetti on  
 10 mainitun alueen ulkopuolella. 100 paino-osaa kohti tällaista  
 tärkkelyksen vesiliuosta käytetään 10-56 paino-osaa kopolymeri-  
 raation komponenteista 1) - 3) koostuvaa monomeeriseosta. Mono-  
 meerit voidaan emulgoida hajotetun tärkkelyksen vesiliuokseen  
 joko seoksen muodossa tai toisistaan erillään. Emulsion sta-  
 15 bilisoimiseksi voidaan tärkkelyksen vesiliuokseen lisätä vä-  
 häinen määrä emulgaattoria. Monomeerit voidaan kuitenkin myös  
 emulgoida ensiksi emulgaattorin avulla veteen ja lisätä sen  
 jälkeen emulsiomuodossa tärkkelyksen vesiliuokseen. Emulgaat-  
 toreina tulevat kysymykseen tässä tarkoituksessa tuotteet,  
 20 joilla on anioninen tai kationinen luonne. Tällaisia emulgaat-  
 toreita ovat esimerkiksi natriumalkyyylisulfonaatti, natrium-  
 lauryylisulfaatti, natriumdodesyylibentseenisulfonaatti tai  
 dimetyylialkyylibentsyyliammoniumkloridi. On suositeltavaa  
 käyttää anionisten tärkkelysten yhteydessä anionisia emulgaat-  
 25 toreita, kationisten tärkkelysten yhteydessä kationisia emul-  
 gaattoreita. Mahdollisesti mukana käytetyn emulgaattorin  
 määrä on välillä 0 - 0,3, edullisesti välillä 0,05 - 0,2 pai-  
 no-% laskettuna käytettyjen monomeerien 1) - 3) yhteenlas-  
 ketusta määrästä. Emulsiopolymerointi suoritetaan kuitenkin  
 30 edullisesti ilman emulgaattorin läsnäoloa.

Monomeerien kopolymerointi hajotetun tärkkelyksen vesi-  
 liuoksessa suoritetaan lämpötiloissa, jotka ovat välillä  
 40-110°C, edullisesti välillä 50-100°C, peroksidiryhmiä  
 sisältävän initiaattorin läsnäollessa. Polymeraation ini-  
 35 tiaattorina tulevat kysymykseen ensi sijassa vetyperoksidi,

vetyperoksidin yhdistelmät raskasmetallisuolan, esim. rauta-II-sulfaatin kanssa tai vetyperoksidin, sopivan pelkistysaineen, kuten natriumformaldehydisulfoksylaatin, askorbiinihapon, natriumdisulfiitin ja/tai natriumditioniitin kanssa muodostama redoksijärjestelmä. Edullisesti käytetään redoksijärjestelmää, joka käsittää vetyperoksidia, pelkistysainetta tai mainittujen pelkistysaineiden seosta ja lisäksi vähäinen määrä raskasmetallisuolaa, kuten esimerkiksi rauta-II-sulfaattia. Muita sopivia, peroksidiryhmiä sisältäviä initiaattoreita ovat esimerkiksi orgaaniset peroksidit, hydroperoksidit ja peroksidisulfaattit. Sopivia tämän lajin yhdisteitä ovat esimerkiksi tert.-butyylihydroperoksidi, asetyylisykloheksyylisulfonyyliperoksidi, natriumperoksidisulfaatti, kaliumperoksidisulfaatti tai ammoniumperoksidisulfaatti.

Polymeroinnin aikana on huolehdittava kompoenttien hyvästäsekoittamisesta. Niinpä reaktioseosta hämmennetään edullisesti koko sinä aikana, jonka polymerointi ja mahdollisesti siihen liittyvä jälkipolymerointi kestää, jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseksi. Polymerointi suoritetaan, estämällä hapen luoksepääsy, inertisessä kaasuatmosfäärissä, esim. typen alaisena. Polymeroinnin aloittamiseksi poistetaan ensiksi happi tärkkelyksen vesiliuoksesta samoin kuin monomeeristä ja ensiksi lisätään 1-40 % polymeroitavista monomeereistä tärkkelyksen vesiliuokseen ja emulgoidaan sekoittamalla monomeerit reaktioseokseen. Lisäämällä initiaattorin vesiliuos etukäteen, samanaikaisesti tai jälkikäteen alkaa polymeroituminen tavallisesti lyhyen induktiojakson jälkeen. Tällöin voidaan polymeraation aluksi syntyvä polymeraatiolämpö käyttää reaktioseoksen lämmittämiseen. Lämpötila voi tällöin nousta 90°C:seen.

Niin pian kuin aluksi lisätyt monomeerit ovat polymeroituneet, lisätään loput monomeereistä ja initiaattoriliuoksesta jatkuvasti tai annoksittain ja polymeroidaan samalla hämmentäen. Kopolymerointi voidaan suorittaa kuitenkin myös jaksottaisesti tai jatkuvasti. Tällöin saadaan hienojakoinen vesidispersio, jossa kopolymeraattiosaset ovat hajotetun tärkkelyksen

muodostaman suojakolloidikerroksen ympäröimiä. Eräs dispersion hienojakoisuuden mitta on LD-arvo (dispersion valonläpäisevyysarvo = Lichtdurchlässigkeitswert der Dispersion). LD-arvo mitataan siten, että dispersion valonläpäisevyys mitataan  
 5 0,01 paino-%:ssa vesiliuoksessa mittalasissa, jonka sivun pituus on 2,5 cm, valolla, jonka aaltopituus on 546 nm, ja verrataan veden valonläpäisevyyteen edellä mainituissa olosuhteissa. Veden valonläpäisevyyttä merkitään tällöin arvolla 100 %. Kuta hienojakoisempaa dispersio on sitä suurempi on  
 10 LD-arvo, joka mitataan edellä kuvatun menetelmän mukaan.

Kopolymeraattiosasen keskimääräinen osaskoko ilman hajotettua tärkkelyksen muodostamaa suojakolloidikerrosta voidaan saada selville siten, että lateksiosasen tärkkelyskuori hajotetaan entsymaattisesti käytännöllisesti katsoen kokonaan.  
 15 Kopolymeraatti-dispersion mahdollinen koaguloituminen voidaan tällöin estää lisäämällä sopivaa emulgaattoria. Entsymaattisen hajottamisen jälkeen voidaan kopolymeraattidisersion osaskoko mitata tavallisilla kaupasta saatavilla kojeilla, esim. toiminimen Coulter Electronics "nanosizer'in" avulla. Kopoly-  
 20 meraattiosasen keskimääräinen halkaisija ilman suojakolloidikuorta on 75-110 nm.

Komponentin b) vesipitoisia polymeeridispersioita valmistetaan kaikissa tapauksissa koostumukseltaan sellaisina, että polymeraatin lasiutumislämpötila on välillä 5-80°C, edullisesti välillä 15-60°C. Polymeraatin konsentraatio vesiliuoksessa on 15-55, edullisesti 20-45 paino-%. Pinnoitusaineet sisältävät, laskettuna dispersion kuiva-ainepitoisuuden perusteella 5-70, edullisesti 8-30 paino-% komponenttia b), laskettuna 100 paino-osaa kohti hienojakoista pigmenttiä tai pigmenttien  
 30 seosta. 5-30 paino-% komponentin b) polymeraattia tai komponentin b) polymeraattien seosta korvataan edullisesti vähintään yhdellä vesiliukoisella polysakkaridilla. Sopivia vesiliukoisia polysakkarideja ovat vesiliukoiset tärkkelykset, karboksimeetyyliselluloosa, metyyliiselluloosa, hydroksietyyli-  
 35 selluloosa ja galaktomannaani.

Pinnoitusaineen komponenttina c) tulevat kysymykseen pinta-aktiiviset aineet ja/tai polymeeriset dispergoimisaineet, jotka kulloinkin häiritsevät tai estävät pintaliimauksen muodostumista pintaliimausaineen b) avulla. Pinta-aktiiviset aineet ja polymeeriset dispergoimisaineet parantavat paperin kostutettavuutta vedellä. Sopivilla pinta-aktiivisilla yhdisteillä on HLB-arvo vähintään 10 (HLB-arvon määrittämistä varten katso: W.C. Griffin, J. Cosmetic Chemist, osa 5, 311 (1954). Kysymykseen tulevia pinta-aktiivisiä aineita on lueteltu esimerkiksi tensidiluokkina Dr. Stachel'in kirjassa Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München-Wien, 2. painos 1981, sivut 4-10. Voidaan käyttää sekä ei-ionisoituvia, anionisia että myös kationisia tensidejä. Tämän laatuista tuotteita saadaan esimerkiksi liittämällä etyleenioksidia ja/tai propyleenioksidia 8-22 hiiliatomia sisältäviin alkoholeihin, fenoleihin, amiineihin ja rasvahappoihin. Tähän ryhmään kuuluvista yhdisteistä ovat erityisen kiinnostavia esimerkiksi liittymistuotteet, jotka sisältävät 10-50 mol etyleenioksidia yhdessä moolissa doekanolia,  $C_9/C_{13}$ -alkoholeja ja nonylifeno-  
lia. Anionisista tensideistä tulevat kysymykseen ennen kaikkea komponenttina c) natriumlauryylisulfonaatti.

Sopivia komponentin c) polymeerisiä dispergoimisaineita ovat esimerkiksi etyleenisesti tyydyttämättömien  $C_3-C_5$ -karboksyylihappojen polymeeraatit, joiden K-arvo on välillä 10-50 (mitattuna polymeeraatin natriumsuolalle 1 %:ssa vesiliuoksessa  $25^{\circ}C$ :ssa ja pH-arvossa 8), akryyliamidin, metakryyliamidin ja vinyylipyrrolidonin polymeeraatit, joiden K-arvo on välillä 10-60, polyvinyylialkoholit, joiden molekyylipaino on välillä 2000 - 200 000, ligniinisulfonaatit, fenoli-formaldehydi-kondensaatiotuotteet, karbamidi-formaldehydi-kondensaatiotuotteet, melamiini-formaldehydi-kondensaatiotuotteet, sulfonoidut, aromaattiset formaldehydikondensaatiotuotteet, polyamidoamiinit, tavalliset kaupasta saatavat polyetyleeniimiinit ja polydiallyylimetyyliaminokloridit, joiden molekyylipaino on välillä 2000 - 200 000.

Komponentin c) polymeerisenä dispergoimisaineena käytetään edullisesti akryylihapon tai metakryylihapon homopolymeraatteja, joiden K-arvo on välillä 10-40 (mitattuna polymeraatin Na-suolalle 1 paino-%:ssa vesiliuoksessa 25°C:ssa ja pH-arvossa 8. Eräs menetelmä tällaisten polymeraattien valmistamiseksi on tunnettu esimerkiksi julkaisusta US-PS 4 301 266. Paitsi mainittuja homopolymeraatteja käytetään keksinnön mukaisen menetelmän edullisessa suoritusmuodossa myös kopolymeraatteja, jotka koostuvat akryylihaposta ja/tai metakryylihaposta akryyliamidometyylipropaanisulfonihappojen kanssa. Tämän laatuiset kopolymeraatit ovat tunnetut julkaisusta US-PS 4 450 013 dispergoimisaineina ja pigmenttien jauhatuksen apuaineina. Käyttöön tulevat edulliset kopolymeraatit sisältävät 5-60 paino-% polymeroitua akryyliamidometyylipropaanisulfonihappoa ja niiden K-arvo on välillä 12-35 (mitattuna Na-suolalle 1 %:ssa vesiliuoksessa pH-arvossa 8). Komponentin c) polymeerisenä dispergoimisaineena voidaan luonnollisesti käyttää myös akryylihaposta ja metakryylihaposta koostuvia kopolymeraatteja, jotka sisältävät monomeerejä jokaisessa mielivaltaisessa suhteessa polymeroituina ja joiden K-arvo on välillä 10-50, tai akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihapon homopolymeraatteja, joiden K-arvo on välillä 10-35.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä pinnoitusaineita saadaan sekoittamalla yksityiset komponentit a) - c). Voidaan esimerkiksi lisätä pigmentit paperinliimausaineen vesipitoiseen kationiseen polymeeridispersioon ja sen jälkeen lisätä ainakin yksi kohdan c) mukaan kysymykseen tulevista yhdisteistä tai voidaan menetellä myös siten, että valmistetaan ensiksi pigmentin vesiliete sekoittamalla komponentit a) ja c), jonka lietteen kuiva-ainepitoisuus on esimerkiksi välillä 40-85 paino-%, ja näin saatu pigmentin vesiliete sekoitetaan sen jälkeen paperinliimausaineen ainakin yhden kationisen vesipitoisen polymeeridisersion kanssa. Erityisen edullinen on sellainen työskentelytapa, jossa käytetään pigmenttien vesilietteitä, joita on saatavissa jauhamalla ja dispergoi-

malla pigmentit sellaisten, etyleenisesti tyydyttämättö-  
 mien  $C_3$  -  $C_5$ -karboksyylihapojen polymeraattien läsnäolles-  
 sa, joiden K-arvo on välillä 10-50 (mitattuna polymeraatin  
 Na-suolalle 1 %:ssa vesiliuoksessa 25°C:ssa ja pH-arvossa  
 5 8. Näissä tapauksissa käytetään pigmenttinä edullisesti kal-  
 siumkarbonaattia tai liitua ja polymeerisenä dispergoimis-  
 aineena polyakryylihapoa tai akryylihaposta ja akryyliami-  
 dometyylipropaanisulfonihaposta koostuvaa kopolymeraattia,  
 jonka K-arvo on välillä 10-30 (mitattuna Na-suolana edellä  
 10 esitetyllä tavalla). Tällä tavalla saadaan erityisen hieno-  
 jakoisia pigmenttilietteitä, joissa dispergoidun osasen  
 osaskoko on noin 90 %:n osuudelta alle 2  $\mu$ m. Tällaisilla  
 pigmenttilietteillä on jopa korkeissa konsentraatioissa,  
 kuiva-ainepitoisuuksien ollessa esim. välillä 60-80 paino-%,  
 15 vielä sellainen viskositeetti, että lietteet ovat helposti  
 käsiteltävissä. Nämä pigmenttilietteet sekoitetaan sen jäl-  
 keen vielä ainakin yhden, kohdan b) mukaisen kationisen, ve-  
 sipitoisen polymeeridispersioin kanssa. Pinnoitusaineilla,  
 jotka sen jälkeen levitetään paperin pinnalle, on kuiva-aine-  
 20 pitoisuus välillä 5-60, edullisesti 15-35 paino-%. Pinnoitus-  
 aineiden pH-arvo on välillä 5-10.

Pinnoitusaineita levitetään paperille joko tois- tai  
 molemminpuolisesti. Pinnoitusaineiden levityst apautuu edul-  
 lisesti jatkuvasti tunnettujen laitteiden avulla, jollaisia  
 25 käytetään paperinpinnoituslaitoksissa, esim. kaapimella,  
 speed-sizer'illä ja short-dwell-coater'illa. Paperiraina  
 johdetaan tällöin pinnoitusaggregaatin läpi nopeudella, joka  
 on yli 750 metriä/minuutti, edullisesti 1000-1400 metriä/mi-  
 nuutti. Nämä pinnoituksen yhteydessä käytetyt korkeat nopeu-  
 30 det sallivat paperin pinnoittamisen kytkemisen välittömästi  
 paperin valmistuksen kanssa sekä paperikoneessa olevan pin-  
 noitusyksikön. Tällöin saadaan suoraan luonnonpaperia, jota  
 voidaan käyttää esimerkiksi offset-painossa ja syväpainos-  
 sa sekä sanomalehtipainopaperina.



Korkeilla työskentelynopeuksilla saadaan pinnoitusai-  
neen levitysmääräksi 0,5 - 4, edullisesti 1 - 2,5 g/m<sup>2</sup>. Pape-  
rin tavallisiin pinnoitusmenetelmiin verrattuna tämän pinnoi-  
tusaineen oleellisesti vähäisemmän levitysmäärän seurauksena  
5 on myös mahdollista suhteellisen kevyiden paperien valmistus,  
joiden painettavuus on hyvä.

Esimerkeissä ilmoitetut osat ovat paino-osia, prosen-  
teissa ilmoitetut tiedot tarkoittavat painoprosentteja. K-ar-  
vot määritettiin H. Fikentscher'in mukaan, Cellulose Chemie,  
10 nide 13, 48-64 ja 71 (1932), vesiliuoksessa pH-arvossa 8,  
25°C:n lämpötilassa ja kopolymeraatin natriumsuolan konsentraa-  
tion ollessa 1 % tällöin tarkoittaa  $K = k \cdot 10^3$ . Suhteellinen  
viskositeetti mitattiin 1 paino-%:sille vesiliuoksille 25°C:ssa  
ja pH-arvossa 3,5 kapillaari-viskosimetrin avulla. Sisäinen  
15 viskositeetti laskettiin suhteellisesta viskositeetista edel-  
lä esitetyn kaavan mukaan.

Pinnoitettujen paperien painettavuusominaisuuksia ar-  
vosteltiin valkoisuuden, vaaleuden, opasiteetin, läpilyö-  
misen ja läpikuultavuuden osalta. Valkoisuuden määrittämistä  
20 varten mitattiin heijastustekijä DIN 53 145:n mukaan. Opasi-  
teetin määrittäminen suoritettiin DIN 53 146:n mukaan. Muut kri-  
teerit määritettiin seuraavien menetelmien mukaan:

Vaaleuden mittaus

Koje: Elrepho-mittauslaite

25 Suodatin: FMY/C

Mittausta varten asetetaan niin monta painamatonta ark-  
kia (sama puoli ylöspäin osoittaen) päällekkäin mustalle sa-  
mettialustalle, että asteikosta luettava arvo ei enää muutu  
lisättäessä lisää arkkeja (äärettömyysmittaus). Paperiarkkien  
30 kulloisenkin suuruuden mukaan saadaan 3-5 yksittäismittauk-  
sella edustava keskiarvo. Tulokset ilmoitetaan heijastusar-  
voina prosenteissa, laskettuna valkoisuusstandardista DIN  
53 145 mukaan. Vaaleuden mittaus perustuu samaan periaattee-  
seen kuin valkoisuusasteen mittaus (DIN 53 145).

## Läpilyöminen

painatuslaite: Haindl'in syväpainolaite

mittauslaite: Elrepho-mittauslaite

suodatin mit-

5 tausta varten: FMY/C

X = vaaleus peitettyinä

Y = vaaleus pääsävy selkäpuoli,

Z = vaaleus pinossa

Mittaus X:

10 Painettu arkki peitetään saman koesarjan painamattomal-  
la arkilla siten, että kaksi samanlaista sivua on päällekkäin  
(esim. viirapuoli painamattomana viiralaitteen päälle painet-  
tuna). Mittaukset suoritetaan suuren, suorakulmaisen pääsä-  
vykentän päällä ilman mustaa samettialustaa. Yleensä saadaan  
15 keskiarvo kolmesta yksittäismittauksesta arkkia kohti, jolloin  
mittausarvot ilmoitetaan heijastusarvoina prosenteissa, las-  
kettuna valkoisuusstandardista DIN 53 145 mukaan.

Mittaus Y:

20 Painettu arkki mitataan selkäpuolelta suuren suorakul-  
maisen pääsävykentän päällä, samoin ilman mustaa samettialus-  
taa. Keskiarvo ilmoitetaan samoin kolmesta yksittäismittauk-  
sesta. Myös tässä mittauksessa ilmoitetaan arvot heijastus-  
arvoina prosenteissa, laskettuna valkoisuusstandardista DIN  
53 145.

25 Läpilyömissen laskeminen: 
$$\frac{X-Y}{Z} \cdot 100$$

## Läpikuultaminen

Mittaukset ja laitteet: katso edellä läpilyömissen yh-  
teydessä

30 Läpikuultamisen

laskeminen: 
$$\left( \frac{Z-Y}{Z} \cdot 100 \right) - \left( \frac{X-Y}{Z} \cdot 100 \right)$$

Paperien liimausaste määritettiin Cobb-arvon avulla  
(60 sekuntia) DIN 53 123:n mukaan ja musteenkellumisaika  
35 50 %:iseen läpilyömiseen asti normaalimusteella DIN 53 126:n  
mukaan.

## Kationisten polymeeridisersioiden valmistus

## Kationinen dispersio 1

5 Julkaisun DE-PS 16 96 326 ohjeiden mukaan valmistetaan kopolymeroimalla 20 paino-osaa dimetyylisulfaattilla kvateri-  
noitua N-vinyyli-imidatsolia, 26 osaa akryylinitriiliä ja  
54 osaa n-butyliakrylaattia 40 %:inen kationinen polymeeri-  
dispersio, jonka LD-arvo on 84.

## Kationinen dispersio 2

10 Polymerointiastiassa, joka on varustettu hämmennyslait-  
teella, annostuslaitteilla sekä välineillä työskentelemistä  
varten typpi-atmosfäärin alaisena, liuotetaan samalla hämmen-  
tään 20,7 osaa 82 %:ista vesipitoista kationista perunatärk-  
kelystä ( $\eta_i = 0,1$  dl/g, substituutioaste 0,025 mol typpeä  
moolia kohti glukosyysiköitä) 133 paino-osaan vettä 85°C:ssa.  
15 Joukkoon lisätään 3,7 osaa jääetikkaa ja 0,03 osaa rautasul-  
faattia ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sen jälkeen lisätään 0,8 osaa 30 %:ista  
vetyperoksidia ja 20 minuutin kuluttua 0,8 g 30 %:ista vetyper-  
oksidia. Tämän jälkeen annostellaan kahden tunnin kuluessa  
emulsio, joka sisältää 44 osaa n-butyliakrylaattia ja 39 osaa  
20 styreeniä liuoksessa, jonka muodostaa 0,045 osaa natriumlau-  
ryylisulfaattia 29 osassa vettä, ja samanaikaisesti tämän  
kanssa alkaen toisesta syöttöastiasta 14 osaa 5,5 %:sta vety-  
peroksidiliuosta. Monomeerien ja vetyperoksidin lisäysten  
päättymisen jälkeen jälkipolymeroidaan reaktioseosta vielä  
25 tunnin ajan 85°C:ssa. Tällöin saadaan kationinen dispersio,  
jonka kuiva-ainepitoisuus on 34 % ja LD-arvo 86.

## Kationinen dispersio 3

Yhden litran vetoiseen nelikaulakolviin, joka on varus-  
tettu hämmennyslaitteella, palautusjäähdyttäjällä, annostus-  
30 laitteella sekä välineillä työskentelemistä varten typpi-atmos-  
fäärin alaisena, pannaan 148 g vettä ja 34,0 g seuraavassa se-  
lostettua tärkkelystä I samoin kuin 8,4 g seuraavassa samoin  
luonnehdittua tärkkelystä II ja seos kuumennetaan samalla häm-  
mentään 85°C:n lämpötilaan. Tärkkelyksessä I on kysymys ha-  
35 jotetusta, kationisesta perunatärkkelyksestä, jonka sisäinen  
viskositeetti  $\eta_i$  on 0,47 dl/g, substituutioaste 0,027 mol

5       typpeä moolia kohti glukoosiyksiköitä samoin kuin 0,015 mol  
COOH-ryhmiä moolia kohti glukoosiyksiköitä. Tärkkelyksen kuiva-  
ainepitoisuus on 83 %. Tärkkelyksessä II on kysymys hajotetus-  
ta, kationisesta perunatärkkelyksestä, jonka sisäinen viskosi-  
teetti  $\eta_i$  on 1,16 dl/g ja substituutioaste 0,07 mol typpeä  
moolia kohti glukoosiyksiköitä. Tärkkelyksen kuiva-ainepitoi-  
suus on 83 %.

10       30 minutin pituisen, 85°C:ssa tapahtuneen hämmäntämisen  
jälkeen lisätään 2,6 g 10 %:ista kalsiumasetaatin vesiliuosta  
ja 10 g 1 %:sta entsyymiliuosta ( $\alpha$ -amylaasi A). Kun seosta on  
pidetty sen jälkeen vielä 20 minuuttia 85°C:ssa, keskeytetään  
tärkkelyksen entsymaattinen hajottaminen lisäämällä 7,5 g jää-  
etikkaa. Tämän jälkeen lisätään 16,5 g 1 %:ista rauta(II)-sul-  
faattiliuosta ja 1,75 g 30 %:ista vetyperoksidia. 20 minuttin  
15       kuluttua on vetyperoksidi hajonnut ja tärkkelyksen hapettava  
hajottaminen päättynyt. Tärkkelysseoksen sisäinen viskositeet-  
ti on tämän jälkeen 0,08 dl/g. Joukkoon lisätään sen jälkeen  
1,8 g 30 %:ista vetyperoksidia ja aloitetaan samalla heti li-  
sätä emulsiota, joka sisältää 93,7 g akryylinitriiliä, 76,4 g  
20       n-butyyliaakrylaattia ja liuosta, joka käsittää 0,2 g nat-  
rium-C<sub>14</sub>-alkyyliulfonaattia 50 g:ssa vettä, tasaisesti tunnin  
kuluessa samoin kuin samanaikaisesti mutta siitä erillään 50 g  
3,12 %:ista vetyperoksidiliuosta 1,75 tunnin kuluessa. Tämän  
ajan kuluessa ja vielä 60 minuuttia monomeerien ja vetyperok-  
25       sidin annostuksen päättymisen jälkeen pysytetään reaktioseok-  
sen lämpötila 85°C:ssa. Tulokseksi saadaan kationinen disper-  
sio, jonka kuiva-ainepitoisuus on 40,5 % ja LD-arvo 82 (osasen  
halkaisija ilman tärkkelyskuorta, 143 nm).

#### Vertailudispersio I

30       Polymeroimalla emulsiopolymeroinnin tapaan 80°C:ssa val-  
mistetaan anioninen kopolymeraattidispersio siten, että emul-  
sio, joka sisältää 66,3 osaa n-butyyliaakrylaattia, 14 osaa  
akryylinitriiliä, 15 osaa styreeniä ja 4 osaa akryylihappoa,  
ja samanaikaisesti sen kanssa kaliumperoksidisulfaatin vesi-  
35       liuos annostellaan natriumlauryylisulfonaatin vesiliuokseen

ja polymeroidaan siinä. Tällöin saadaan 50 %:inen anioninen polymeeridispersio, jonka LD-arvo on 72.

#### Vertailudispersio 2

5 Julkaisun JP-OS 58/115196 ohjeiden mukaisesti pannaan  
hämmennyslaitteella ja palautusjäähdyttäjällä varustettuun kah-  
den litran vetoiseen kolviin 500 osaa hapettavasti hajotetun  
perunatärkkelyksen 6,6 %:ista vesiliuosta. Hajotetun peruna-  
tärkkelyksen sisäinen viskositeetti  $\eta_i$  on 0,27 dl/g ja substi-  
10 tuutioaste 0,034 mol karboksyyliiryhmiä moolia kohti glukoosi-  
yksiköitä. Välille 80-90°C lämmitettyyn esipanokseen lisätään  
tämän jälkeen 44 osaa styreeniä, 71,7 osaa n-butyylimakrylaattia  
ja 21,7 osaa tert.-butyylimakrylaattia samoin kuin 3 osaa ka-  
liumperoksidisulfaattia 50 osassa vettä. Tällöin saadaan anio-  
ninen polymeeridispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus on 25 %  
15 ja LD-arvo 90.

Yleinen ohje pinnoitusaineiden valmistamiseksi

Hämmennyslaitteella varustetussa kattilassa dispergoi-  
daan 100 kg taulukossa mainittua pigmenttiä 150 kg:aan vettä.  
lisäämällä kulloinkin 0,5 kg akryylihapon homopolymeraatin  
20 natriumsuolaa, jonka K-arvo on 20. Tästä erillään valmistetaan  
kulloinkin tärkkelyksen vesiliuos, joka saadaan liuottamalla  
6,7 kg kationista tai hapettavasti hajotettua tärkkelystä  
70 kg:aan vettä. Kationisen tärkkelyksen sisäinen viskosi-  
teetti  $\eta_i$  on 1,6 ja substituutioaste 0,09 mol typpeä moolia  
25 kohti glukoosiyksiköitä. Hapettavasti hajotetun tärkkelyksen  
sisäinen viskositeetti  $\eta_i$  on 0,6 dl/g ja substituutioaste  
0,025 mol COOH-ryhmiä moolia kohti glukoosiyksiköitä.

Tämän jälkeen valmistetaan kulloinkin pinnoitusaineet  
siten, että edellä selostettuun seokseen, joka koostuu pigment-  
30 tilietteestä ja liukoisesta tärkkelyksestä, lisätään kulloinkin  
33,3 kg, laskettuna polymeraattina, kationisia dispersioita  
1-3 ja vertailudispersioita 1 ja 2. Lisäämällä kulloinkin  
150 g vettä säädetään pinnoitusaineen kuiva-ainepitoisuus noin  
25 paino-%:ksi.

Edellä kuvatuilla pinnoitusaineilla sivellään kulloinkin luonnollinen syväpainopaperi, jonka neliömetripaino on  $60 \text{ g/m}^2$ , Technikum-tyyppisessä pinnoituslaitteessa kaavinteräpinnoituslaitteen avulla molemminpuolisesti paperiradan nopeuden ollessa  $1000 \text{ m/min}$ . Pinnoitteen paino on  $1 \text{ g}$  neliömetriä ja sivua kohti. Pinnoitusaineella pinnoittamisen jälkeen suoritetaan kulloinkin pinnoitetun paperiradan kuivaaminen. Taulukossa on esitetty kulloinkin käytetyt pinnoitusaineet samoin kuin kulloinkin saatujen, pinnoitettujen paperien ominaisuudet.

10 Niistä nähdään, että keksinnön mukaan saavutetaan painettavuuden huomattava paraneminen vertailudispersioihin verrattuna.

Taulukko: Pinnoitusaineen koostumus paino-osissa (kulloinkin laskettuna kuiva-aineina)

	Vertailu-				Vertailu-				Vertailu-			
	Esimerk- ki 1	Esimerk- ki 2	Esimerk- ki 1	Esimerk- ki 2	Esimerk- ki 1	Esimerk- ki 2	Esimerk- ki 1	Esimerk- ki 2	Esimerk- ki 1	Esimerk- ki 2	Esimerk- ki 1	Esimerk- ki 2
kalsiumkarbonaattia	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-
kaoliinia	-	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-
polyakryylihapon Na-suo- laa, K-ärvö 20	0,5	0,5	-	0,5	-	0,5	-	0,5	0,5	0,5	-	0,5
hajotettua kat. tärk- kelystä	6,7	6,7	6,7	6,7	-	6,7	-	6,7	-	-	-	-
hajotettavasti hajotettua tärkkelystä	-	-	-	-	-	-	-	6,7	-	6,7	-	6,7
kat. dispersio 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,3	-	-
kat. dispersio 2	33,3	33,3	-	33,3	-	33,3	-	-	-	-	-	-
kat. dispersio 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,3	33,3
vertailudispersio 1	-	-	-	-	-	-	-	33,3	-	-	-	-
vertailudispersio 2	-	-	33,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Pinnoitetun luonnonsyväpainopaperin painettavuuden arviointi

valkoisuus %, R 457	70,1	69,09	64	67,1	67,0	69,9	70,1
vaaleus %	74,8	74,4	70,3	73,1	73,2	74,1	74,3
opasiteetti %	94,9	95,3	90,9	93,1	92,1	93,4	93,5
läpilyöminen	2,1	2,4	5,6	3,9	4,1	2,7	2,9
läpikuultaminen	5,1	5,0	8,7	6,5	6,5	5,3	5,1
Liimaus							
musteen kellumisaika	0	0	40	0	0	0	0
(50 %:inen läpitukenutuminen							
Cobb (60 sekuntia)	55	53	23	50	45	60	57

## Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä paperin painettavuuden parantamiseksi levittämällä tois- tai molemminpuolisesti paperin pinnalle  
5 veisipitoisia, pigmenteistä ja sideaineista koostuvia pinnoitusaineita ja kuivaamalla pinnoitettu paperi, t u n -  
n e t t u siitä, että pinnoitusaineena levitetään seosta, joka käsittää

a) 100 paino-osaa hienojakoista pigmenttiä,

10 b) 5-70 paino-osaa, laskettuna polymeerinä, sellaisen paperinliimausaineen kationista, vesipitoista polymeeridis-  
persiota, jonka polymeerin lasiutumislämpötila on 5-80°C, ja

c) 0,01 - 10 paino-osaa pintaliimauksen muodostumista häiritsevää pinta-aktiivista ainetta ja/tai polymeeristä  
15 dispergoimisainetta  
määrän ollessa 0,5 - 4 g/m<sup>2</sup>.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että enintään 90 paino-% komponentin b) poly-  
meraattista korvataan vesiliukoisella polysakkaridilla.

20 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että 5-30 paino-% komponentin b) poly-  
meraattista korvataan vesiliukoisella polysakkaridilla.

4. Patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että käytetään pinnoitusaineita, joita on  
25 saatavissa sekoittamalla komponentit a) ja c) vesipitoisten  
pigmenttilietteiden muodossa komponentin b) kanssa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että komponentteja a) ja c) käytetään pig-  
menttien vesilietteinä, joita on saatavissa komponentin c)  
30 polymeeriseksi dispergoimisaineeksi jauhamalla ja dispergoi-  
malla pigmentit sellaisten, etyleenisesti tyydyttämättömien  
C<sub>3</sub>- - C<sub>5</sub>-karboksyylihappojen polymeeraattien läsnäollessa,  
joiden K-arvo on välillä 10-50 (mitattuna 1 paino-%:ssa  
vesiliuoksessa 25°C:ssa ja pH-arvossa 8 polymeeraatin Na-  
35 suolalle).



6. Patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että komponenttina b) käytetään kationisia  
polymeeridispersioita, jotka sisältävät 1-40 paino-% ainakin  
yhtä kationista monomeeriä polymeroituna.

5 7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että käytetään polymeeridispersioita, joi-  
ta on saatavissa polymeroimalla monomeerejä samalla kun läs-  
nä on 0,2 - 40 paino-%, monomeereistä laskettuna, kationista  
emulgaattoria.

10 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että kationisena emulgaattorina käytetään  
kationista tärkkelystä.

15 9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että kationisena emulgaattorina käytetään  
polymeraatteja, jotka sisältävät 5-100 paino-% emäksistä,  
typpiatomeja sisältävää monomeeriä polymeroituna ja joiden  
liuosviskositeetti  $\eta_{rel}$  on välillä 1,05 - 1,4 (mitattuna 1  
paino-%:ssa vesiliuoksessa 25°C:ssa ja pH-arvossa 3,5).

20 10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että komponenttina b) käytetään polymeeri-  
dispersioita, joita on saatavissa kopolymeroimalla 10-56  
paino-osaa monomeeriseosta, joka käsittää

1) 20-65 paino-% akryylinitriiliä, metakryylinitriiliä  
ja/tai styreeniä,

25 2) 35-80 paino-% kulloistenkin, 1-arvoisten, tyydytetty-  
jen C<sub>3</sub>- -C<sub>8</sub>-alkoholien vähintään yhtä akryylihapo- tai metak-  
ryylihapoesteriä, vinyylasetaattia, vinyylipropionaattia  
ja/tai butadieeni-1,3 ja

30 3) 0-10 paino-% muita etyleenisesti tyydyttämättömiä,  
kopolymeroitavia monomeerejä,  
emulsiopolymeroinnin tapaan 100 paino-osassa vesiliuosta, joka  
sisältää liuotettuna 1,5 - 25 paino-% kationista tärkkelystä,  
jonka viskositeetti  $\eta_i = 0,04 - 0,50$  dl/g, välillä 40-100°C  
olevissa lämpötiloissa peroksidiryhmiä sisältävän initiaatto-  
35 rin läsnäollessa.